

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-162727**  
 (43)Date of publication of application : **07.06.2002**

(51)Int.CI. G03F 1/08  
H01L 21/027

(21)Application number : <b>2001-246080</b> (22)Date of filing : <b>14.08.2001</b>	(71)Applicant : <b>HOYA CORP</b> (72)Inventor : <b>NOZAWA JUN MITSUI HIDEAKI</b>
---	---

(30)Priority  
 Priority number : **2000276968**   Priority date : **12.09.2000**   Priority country : **JP**

## **(54) PHASE SHIFT MASK BLANK, PHASE SHIFT MASK**

### **(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To adjust the internal stress of a semitransparent film a suitable range in state where the resistance to acid, the resistance to alkali and the resistance to impinging excimer laser of the semitransparent film formed in a phase shift mask blank or the like are improved.

**SOLUTION:** The phase shift mask blank of halftone type has the semitransparent film with at least one layer of a thin film including silicon, nitrogen and/or oxygen formed on a transparent substrate, and is used for exposure light with a center wavelength not longer than 248 nm. The surface of the semitransparent film is precisely formed so that the surface roughness is not more than 0.3 nm in Ra.

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] **28.09.2001**

[Date of sending the examiner's decision of rejection] **01.04.2003**

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] **2003-07408**

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] **30.04.2003**

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-162727

(P2002-162727A)

(43)公開日 平成14年6月7日(2002.6.7)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 F 1/08

H 0 1 L 21/027

識別記号

F I

マーク-ト(参考)

G 0 3 F 1/08

A 2 H 0 9 5

H 0 1 L 21/30

5 0 2 P

審査請求 有 請求項の数14 O.L (全12頁)

(21)出願番号	特願2001-246080(P2001-246080)
(22)出願日	平成13年8月14日(2001.8.14)
(31)優先権主張番号	特願2000-276968(P2000-276968)
(32)優先日	平成12年9月12日(2000.9.12)
(33)優先権主張国	日本(JP)

(71)出願人	000113263 ホーヤ株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
(72)発明者	野澤 順 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
(72)発明者	三ツ井 英明 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
(74)代理人	100103676 弁理士 藤村 康夫 Fターム(参考) 2H095 BB03

(54)【発明の名称】位相シフトマスクブランク、位相シフトマスク

(57)【要約】

【課題】位相シフトマスクブランク等における光半透過膜の耐酸性、耐アルカリ性、及び耐エキシマレーザー照射耐性を向上させた状態で、光半透過膜の内部応力を適切な範囲に調整する。

【解決手段】透明基板上に、シリコン、及び、窒素及び／又は酸素を含む薄膜を少なくとも一層含む光半透過膜を有し、中心波長が248nm又はそれより短い波長の露光光に対して用いられるハーフトーン型位相シフトマスクブランクであって、前記光半透過膜の表面の表面粗さが、Raにおいて0.3nm以下となるような緻密な膜であることを特徴とする。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に、シリコン、及び、窒素及び／又は酸素を含む薄膜を少なくとも一層含む光半透過膜を有し、中心波長が248nm又はそれより短い波長の露光光に対して用いられるハーフトーン型位相シフトマスクプランクであって、前記光半透過膜の表面の表面粗さが、Raにおいて0.3nm以下となるような緻密な膜であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクプランク。

【請求項2】 透明基板上に、シリコン、及び、窒素及び／又は酸素を含む薄膜を少なくとも一層含む光半透過膜を有し、中心波長が193nm又はそれより短い波長の露光光に対して用いられるハーフトーン型位相シフトマスクプランクであって、前記光半透過膜の表面の表面粗さが、Raにおいて0.2nm以下となるような緻密な膜であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクプランク。

【請求項3】 前記シリコン、及び、窒素及び／又は酸素を含む薄膜が金属を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載のハーフトーン型位相シフトマスクプランク。

【請求項4】 前記光半透過膜が、金属、シリコン、及び、窒素及び／又は酸素から実質的になる単層膜であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクプランク。

【請求項5】 前記光半透過膜が、シリコン、及び、窒素及び／又は酸素から実質的になる高透過率層、又は、金属、シリコン、及び、窒素及び／又は酸素から実質的になる高透過率層と、低透過率層とを含む2層膜であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクプランク。

【請求項6】 請求項1に記載のハーフトーン型位相シフトマスクプランクであって、前記シリコン、及び、窒素及び／又は酸素を含む薄膜は、シリコンを含むスパッタリングターゲットを用い、窒素及び／又は酸素を含む雰囲気中であって、かつ0.2パスカル以下の圧力の雰囲気中で、スパッタリング法により形成された膜であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクプランク。

【請求項7】 請求項2に記載のハーフトーン型位相シフトマスクプランクであって、前記シリコン、及び、窒素及び／又は酸素を含む薄膜は、シリコンを含むスパッタリングターゲットを用い、窒素及び／又は酸素を含む雰囲気中であって、かつ0.15パスカル以下の圧力の雰囲気中で、スパッタリング法により形成された膜であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクプランク。

【請求項8】 前記金属、シリコン、及び、窒素及び／又は酸素を含む薄膜が、金属とシリコンを含むスパッタリングターゲットとして、シリコンを70～95mol

10

20

30

40

50

2

%含むターゲットを用いて形成された膜であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の位相シフトマスクプランク。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクプランクにおいて、前記光半透過膜は、200℃以上の温度で熱処理された膜であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクプランク。

【請求項10】 透明基板上に、金属、シリコン、及び、窒素及び／又は酸素を含む光半透過膜を有し、中心波長が248nm又はそれより短い波長の露光光に対して用いられるハーフトーン型位相シフトマスクプランクであって、

前記光半透過膜は、金属とシリコンを含むスパッタリングターゲットを用い、窒素及び／又は酸素を含む雰囲気中であって、かつ0.2パスカル以下の圧力の雰囲気中で、スパッタリング法により形成された膜であり、かつ、200℃以上の温度で熱処理された膜であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクプランク。

【請求項11】 前記光半透過膜は、光半透過膜が形成されているときと形成されていないときの基板の平面度変化量が1μm以下となるような膜応力を有することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクプランク。

【請求項12】 請求項1～9のいずれかに記載の位相シフトマスクプランクにおける光半透過膜をパターニングすることにより製造されたことを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスク。

【請求項13】 請求項12に記載の位相シフトマスクを用いてパターン転写を行うことを特徴とするパターン転写方法。

【請求項14】 透明基板上にパターンを形成するための一層又は多層の薄膜を有するフォトマスクプランクの製造方法であって、

前記薄膜のうち少なくとも一層は、0.15パスカル以下の圧力の雰囲気中でスパッタリング法により形成されたことを特徴とするフォトマスクプランクの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、位相シフトマスクに関し、特に、露光波長の光を減衰させる減衰型で、KrFエキシマレーザー、特にArFエキシマレーザー及びF<sub>2</sub>エキシマレーザーに適した位相シフトマスクプランク、位相シフトマスク、及びそれらの製造方法等に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、フォトリソグラフィーに要求される二つの重要な特性である高解像度化と焦点深度の確保は相反する関係にあり、露光装置のレンズの高NA化、短波長化だけでは実用解像度を向上できないことが明ら

かにされた（月刊Semiconductor World 1990.12、応用物理第60巻第11月号（1991）等）。

【0003】このような状況下、次世代のフォトリソグラフィー技術として位相シフトリソグラフィーが注目を集めしており、一部実用化されている。位相シフトリソグラフィーは、光学系には変更を加えず、マスクだけの変更で光リソグラフィーの解像度を向上させる方法であり、フォトマスクを透過する露光光間に位相差を与えることにより透過光相互の干渉を利用して解像度を飛躍的に向上できるようにしたものである。位相シフトマスクは、光強度情報と位相情報を併有するマスクであり、レベンソン（Levenson）型、補助パターン型、自己整合型（エッジ強調型）などの各種タイプが知られている。これらの位相シフトマスクは、光強度情報しか有しない従来のフォトマスクに比べ、構成が複雑で製造にも高度の技術を要する。

【0004】この位相シフトマスクの一つとして、いわゆるハーフトーン型位相シフトマスクと称される位相シフトマスクが近年開発されている。このハーフトーン型の位相シフトマスクは、光半透過部が、露光光を実質的に遮断する遮光機能と、光の位相をシフト（通常は反転）させる位相シフト機能との二つの機能を兼ね備えることになるので、遮光膜パターンと位相シフト膜パターンを別々に形成する必要がなく、構成が単純で製造も容易であるという特徴を有している。ハーフトーン位相シフトマスクにおいてはマスクパターンの加工をドライエッチング工程により行っているが、遮光機能と位相シフト機能を別々の層で実現する方法では、遮光機能を有する層と位相シフト機能を持つ層の両方について、良好なパターン形状を得るために高度な制御が必要である。それに対し、遮光機能と位相シフト機能を兼ね備えた単層の光半透過部を構成することにより、单一のエッチング工程を用いることができる、マスクの製造工程を単純化でき、容易に良好なパターン形状を得ることが可能である。

【0005】ハーフトーン型の位相シフトマスクは、図1に示すように、透明基板100上に形成するマスクパターンを、実質的に露光に寄与する強度の光を透過させる光透過部（透明基板露出部）200と、実質的に露光に寄与しない強度の光を透過させる光半透過部（遮光部兼位相シフタ部）300とで構成し（同図（a））、かつ、この光半透過部を透過する光の位相をシフトさせて、光半透過部を透過した光の位相が光透過部を透過した光の位相に対して実質的に反転した関係になるようにすることによって（同図（b））、光半透過部と光透過部との境界部近傍を通過し回折現象によって互いに相手の領域に回り込んだ光が互いに打ち消しあうようにし、境界部における光強度をほぼゼロとし境界部のコントラストすなわち解像度を向上させるものである（同図（c））。

【0006】ところで上述したハーフトーン型の位相シフトマスクやプランクにおける光半透過部や光半透過膜（位相シフト層）は、光透過率及び位相シフト量の双方について、要求される最適な値を有している必要がある。具体的には、（1）KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー等の露光波長において透過率を3から20%の範囲で調整可能であること、（2）前記露光波長において通常は180°近傍の値に位相角が調整可能であること、（3）検査波長である257nm、266nm、364nm、488nm等の波長において通常は6.5%以下の検査可能な透過率を有していること、が必要である。また、上述したハーフトーン型の位相シフトマスクやプランクにおける光半透過部や光半透過膜（位相シフト層）は、マスク製造工程における洗浄及びマスク使用時の洗浄等の前処理又は洗浄液として使用される硫酸等の酸溶液に対する十分な耐久性、及びアンモニア等のアルカリ溶液に対する十分な耐久性を有している必要がある。そして、これらの要求される最適な特性を単層の光半透過部で実現しうる位相シフトマスクに関し、モリブデンシリサイド酸化窒化膜（特開平6-214792、特許第2878143号、特許第2989156号）に関する提案が行われている。さらに、上述したハーフトーン型の位相シフトマスクやプランクにおける光半透過部や光半透過膜（位相シフト層）は、露光における焦点深度を確保するため、光半透過部や光半透過膜を形成した透明基板を変形させるような大きな内部応力を有していないことが必要である。特に、ArFエキシマレーザー（193nm）用ハーフトーン型の位相シフトマスクやプランクにおいては、内部応力が小さいことが必要である。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、露光に用いるレーザの波長がi線（365nm）やKrFエキシマレーザー（248nm）から、ArFエキシマレーザー（193nm）へと短波長化するにつれて、上述した従来のハーフトーン型位相シフトマスク及びその製造方法には、次に示すような問題が生じてきた。すなわち、光半透過部や光半透過膜の透過率及び位相差をArFエキシマレーザー用に設定した場合、従来の酸化窒化モリブデンシリサイド膜は、硫酸等の酸溶液に対する耐久性及びアンモニア等のアルカリ溶液に対する耐久性が不十分であるため、マスク製造工程における洗浄及びマスク使用時の洗浄等の前処理又は洗浄により、設定した透過率及び位相差にずれが生じてしまうという問題がある。特に位相差のずれに関し、硫酸等の酸溶液に対する耐久性及びアンモニア等のアルカリ溶液に対する耐久性は、マスク製造工程中の洗浄前後における光半透過部の膜厚変化に依存しており、位相角のずれは下記式（1）で表すことができる。

$$[360(n-1)d]/\lambda \quad (1)$$

式(1)において、 $n$ は光半透過部の露光波長における屈折率、 $d$ は酸溶液又はアルカリ溶液を用いた洗浄前後における光半透過部の膜厚変化、 $\lambda$ は露光波長である。式(1)から分かるように、露光波長が短くなると同じ膜厚変化量に対する位相角のずれが大きくなるため、露光の短波長化に従って位相シフトマスクの酸溶液及びアルカリ溶液に対する耐久性を向上させることが必要となる。つまり、ArFエキシマレーザー用の場合、酸溶液及びアルカリ溶液に対する耐久性を特に向上させることが実用上必要となる。また、露光に用いるレーザーの波長が短波長化することにより、レーザー光のエネルギーが大きくなるため、露光による光半透過部のダメージが大きくなり、位相シフトマスクに要求される使用寿命期間内に、設定した透過率及び位相差にずれが生じてしまうという問題がある。つまり、ArFエキシマレーザー用の場合、耐エキシマレーザー照射耐性を特に向上させることが実用上必要となる。なお、KrFエキシマレーザー用の場合は、現状においても実用可能であるが、酸溶液及びアルカリ溶液に対する耐久性をさらに向上させることが好ましく、耐エキシマレーザー照射耐性をさらに向上させることが好ましいという事情がある。本発明は上述した問題点にかんがみてなされたものであり、位相シフトマスクプランクス及び位相シフトマスクに用いる光半透過膜や光半透過部の耐酸性、耐アルカリ性、及び耐エキシマレーザー照射耐性を、露光光の短波長化に対応して向上させることを第一の目的とする。また、位相シフトマスクプランクス及び位相シフトマスクに用いる光半透過膜や光半透過部の耐酸性、耐アルカリ性、及び耐エキシマレーザー照射耐性を、従来に比べさらに向上させることを第二の目的とする。

【0008】位相シフトマスクの耐酸性、耐アルカリ性、及び耐エキシマレーザー照射耐性を向上させるためには、光半透過部の組成を変化させる方法と光半透過部の密度を向上させる方法が考えられる。光半透過部の組成を変化させる方法は、光半透過部の透過率及び位相角に大きな影響を与えるため、位相シフトマスクプランクスに要求される特性をすべて満足するには多くの労力を要し、適切な組成を得るための製造方法は、特許第2989156号等で提案されている。一方、光半透過部の密度を向上させるためには、光半透過部を構成する膜をスパッタリングにより形成する際に用いる窒素を含む雰囲気の圧力を低くすることが有効である。この方法では組成を変化させる方法と比較して、光半透過部の透過率及び位相角に与える影響を小さくするすることが容易である。しかしながら、窒化シリコン(SiN)膜において、スパッタリングを行う雰囲気の圧力を小さくした場合、膜の内部応力が増加するという問題がある(J.Electrochem.soc., Vol. 137, No. 5, May 1582-1587(1990))。本発明で対象とするモリブデンシリサイド窒化膜及び酸化窒化膜のようにシリコン窒化物を多く含む膜において

も同様な問題が発生する。本発明は位相シフトマスクプランクス及び位相シフトマスクに用いる光半透過膜や光半透過部の耐酸性、耐アルカリ性、及び耐エキシマレーザー照射耐性を向上させた状態で、光半透過膜や光半透過部の内部応力を位相シフトマスクプランクス及び位相シフトマスク用として適切な範囲に調整することを第三の目的とする。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は以下の構成を有する。

【0010】(構成1) 透明基板上に、シリコン、及び、窒素及び/又は酸素を含む薄膜を少なくとも一層含む光半透過膜を有し、中心波長が248nm又はそれより短い波長の露光光に対して用いられるハーフトーン型位相シフトマスクプランクであって、前記光半透過膜の表面の表面粗さが、Raにおいて0.3nm以下となるような緻密な膜であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクプランク。

【0011】(構成2) 透明基板上に、シリコン、及び、窒素及び/又は酸素を含む薄膜を少なくとも一層含む光半透過膜を有し、中心波長が193nm又はそれより短い波長の露光光に対して用いられるハーフトーン型位相シフトマスクプランクであって、前記光半透過膜の表面の表面粗さが、Raにおいて0.2nm以下となるような緻密な膜であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクプランク。

【0012】(構成3) 前記シリコン、及び、窒素及び/又は酸素を含む薄膜が金属を含むことを特徴とする構成1又は2に記載のハーフトーン型位相シフトマスクプランク。

【0013】(構成4) 前記光半透過膜が、金属、シリコン、及び、窒素及び/又は酸素から実質的になる単層膜であることを特徴とする構成1～3のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクプランク。

【0014】(構成5) 前記光半透過膜が、シリコン、及び、窒素及び/又は酸素から実質的になる高透過率層、又は、金属、シリコン、及び、窒素及び/又は酸素から実質的になる高透過率層と、低透過率層とを含む2層膜であることを特徴とする構成1～3のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクプランク。

【0015】(構成6) 構成1に記載のハーフトーン型位相シフトマスクプランクであって、前記シリコン、及び、窒素及び/又は酸素を含む薄膜は、シリコンを含むスパッタリングターゲットを用い、窒素及び/又は酸素を含む雰囲気中であって、かつ0.2パスカル以下の圧力の雰囲気中で、スパッタリング法により形成された膜であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクプランク。

【0016】(構成7) 構成2に記載のハーフトーン型位相シフトマスクプランクであって、前記シリコン、

及び、窒素及び／又は酸素を含む薄膜は、シリコンを含むスパッタリングターゲットを用い、窒素及び／又は酸素を含む雰囲気中であって、かつ0.15パスカル以下の圧力の雰囲気中で、スパッタリング法により形成された膜であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクプランク。

【0017】(構成8) 前記金属、シリコン、及び、窒素及び／又は酸素を含む薄膜が、金属とシリコンを含むスパッタリングターゲットとして、シリコンを7.0～9.5mol%含むターゲットを用いて形成された膜であることを特徴とする構成1～5のいずれかに記載の位相シフトマスクプランク。

【0018】(構成9) 構成1～8のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクプランクにおいて、前記光半透過膜は、200℃以上の温度で熱処理された膜であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクプランク。

【0019】(構成10) 透明基板上に、金属、シリコン、及び、窒素及び／又は酸素を含む光半透過膜を有し、中心波長が248nm又はそれより短い波長の露光光に対して用いられるハーフトーン型位相シフトマスクプランクであって、前記光半透過膜は、金属とシリコンを含むスパッタリングターゲットを用い、窒素及び／又は酸素を含む雰囲気中であって、かつ0.2パスカル以下の圧力の雰囲気中で、スパッタリング法により形成された膜であり、かつ、200℃以上の温度で熱処理された膜であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクプランク。

【0020】(構成11) 前記光半透過膜は、光半透過膜が形成されているときと形成されていないときの基板の平面度変化量が1μm以下となるような膜応力を有することを特徴とする構成1～8のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクプランク。

【0021】(構成12) 構成1～9のいずれかに記載の位相シフトマスクプランクにおける光半透過膜をパターニングすることにより製造されたことを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスク。

【0022】(構成13) 構成12に記載の位相シフトマスクを用いてパターン転写を行うことを特徴とするパターン転写方法。

【0023】(構成14) 透明基板上にパターンを形成するための一層又は多層の薄膜を有するフォトマスクプランクの製造方法であって、前記薄膜のうち少なくとも一層は、0.15パスカル以下の圧力の雰囲気中でスパッタリング法により形成されたことを特徴とするフォトマスクプランクの製造方法。

【0024】以下、本発明を詳細に説明する。本発明(構成1～13)では、透明基板上にシリコン、酸素及び／又は窒素を含む薄膜を少なくとも一層含む光半透過膜において、表面粗さがRaにおいて0.3nm以下と

なるような緻密な膜とすることにより、光半透過膜の耐酸性、耐アルカリ性、耐エキシマレーザ照射耐性が向上し、露光光の短波長化に対応する位相シフトマスクプランクを得ることができる。露光光の中心波長が248nm用に対しては、Raは、0.25nm以下、さらには0.2nm以下とすることが同様の理由により好ましい。また、193mm用に対しては、Raは、0.2nm以下さらには0.15nm以下とすることが同様の理由により好ましい。

【0025】ここで、光半透過膜としては、単層構造のものや、例えば低透過率層と高透過率層とを2層又はそれ以上積層し位相角及び透過率が所望の値となるように設計された多層構造のものが含まれる。単層構造及び多層構造の光半透過膜のいずれにおいても、光半透過膜の表面粗さを低くすることが光半透過膜全体の緻密性につながる。単層構造の光半透過膜としては、金属、シリコン、及び、窒素及び／又は酸素から実質的になるものが好ましく、多層構造の光半透過膜としては、高透過率層として、シリコン、及び、窒素及び／又は酸素から実質的になる高透過率層、又は、金属、シリコン、及び、窒素及び／又は酸素から実質的になる高透過率層等を用い、低透過率層として、クロム、モリブデン、タンタル、チタン、タンクスチタン等の一種又は二種以上の合金からなる金属膜、又はこれらの金属の酸化物、窒化物、酸窒化物、シリサイド等を用いたものが好ましい。

【0026】2層構造の光半透過膜についてより詳しく説明すると、光半透過部を2層以上の膜で構成する場合は、露光波長において透明性(透過性)を有する材料

(高透過率層)と、露光波長において遮光性を有する材料(低透過率層)を組み合わせて、透過率を制御する。

【0027】ここで、高透過率層として用いられる透明性を有する材料の光学特性として、下記式1のような条件を満たす必要がある。式1は光半透過部が露光波長において少なくとも3%以上の透過率を有することを表している。

$$(式1) T \times (1 - R) \times \exp(-4\pi k_1 d / \lambda) > 0.03$$

式1における各変数の内容は以下の通りである。

T：露光波長における透明基板の透過率、

R：露光波長における光半透過部の反射率、

$k_1$ ：透明性を有する材料の露光波長における消衰係数(extinction coefficient)、

d：露光波長における位相角を180°にした場合の膜厚、

$$d = \lambda / 2 / (n - 1),$$

$\lambda$ ：露光波長、

n：露光波長における光半透過部の屈折率。

【0028】また、低透過率層として用いられる遮光性を有する材料の光学特性として、下記式2のような条件を満たす必要がある。

(式2)  $k_2 > k_1$

式2における各変数の内容は以下の通りである。

$k_1$ : 透明性を有する材料の露光波長における消衰係数、

$k_2$ : 遮光性を有する材料の露光波長における消衰係数。

【0029】本発明では、上述した構成を達成するために、シリコン或いは金属とシリコンを含むスパッタリングゲットを用い、例えば、窒素を含む雰囲気中でスパッタリングすることにより、窒素及びシリコン、或いは、窒素、金属及びシリコンを含む位相シフトマスクの光半透過膜を形成し、その際に用いる窒素を含む雰囲気の圧力を低くして、光半透過膜部の密度を向上させ膜を緻密化している。上記圧力を低くすることにより、耐酸性、耐アルカリ性、及び耐エキシマレーザー照射耐性を向上させることができるのである。特に圧力が0.2パスカル(Pa)以下である場合に効果的である。詳しくは、ArFエキシマレーザー用の場合、圧力が0.15パスカル(Pa)以下である場合に効果が認められ、0.1パスカル(Pa)以下である場合に大きな改善効果が得られる。また、KrFエキシマレーザー用の場合、圧力が0.2パスカル(Pa)以下である場合に効果が認められ、少なくとも0.2パスカル(Pa)以下とする必要があり、0.15パスカル(Pa)以下である場合に大きな改善効果が得られる。なお、多層構造の場合は、少なくともシリコン、及び、窒素及び/又は酸素を含む薄膜について、上記のような圧力を用いることで本発明の効果が得られるが、全ての膜について上述の圧力を用うことがより好ましい。

【0030】なお、表面粗さは、成膜時の圧力以外にも、例えば膜厚によっても多少変化する。例えば、金属、シリコン、及び窒素を主たる構成成分とする単層膜では、Raで0.3nm以下の表面粗さを得るために、膜厚はKrF用では1000オングストローム以下とすることが好ましく、ArF用では、700nm以下であることが好ましい。また、金属、シリコン、及び窒素と酸素を主たる構成成分とする膜では、Raで0.3nm以下の表面粗さを得るために、膜厚はKrF用では1200オングストローム以下とすることが好ましく、ArF用では1000オングストローム以下とすることが好ましい。

【0031】一方、上記圧力を低下させることにより光半透過膜の内部応力が大きくなるため、光半透過膜や光半透過部が形成された基板を熱処理することにより、内部応力を位相シフトマスクブランクス及び位相シフトマスク用として適切な範囲まで低下させている。熱処理の温度を高くすると、内部応力を低下させる効果は大きくなり、本発明においては熱処理温度を200°C以上にすることで、内部応力を低下させる効果を得ることができる。このように、本発明では、上述した低圧成膜と熱処

理とを組み合わせることによって、実用性が顕著に向上升す。

【0032】位相シフトマスクブランクスに要求される内部応力の大きさは、例えば一辺の長さが6インチ(152mm)の正方形であり、厚みが0.25インチ(6.35mm)である合成石英基板を用いた場合には、成膜前後の基板の平面度変化量が1μm以下(下記式(2)で求めた場合2×10⁹パスカル以下の膜応力に相当)が適当である。膜厚が約100nmであり、透過率及び位相角をKrFエキシマレーザー用に調整した光半透過膜や光半透過部における内部応力の大きさを2×10⁹パスカル以下にすることで、光半透過膜や光半透過部形成による基板の平面度変化を約1μm以内にすることが可能となる。なお、膜厚、透過率及び位相角をArFエキシマレーザー用に調整した場合、上記平面度変化量を約0.7μm以内にすることが可能となり、十分な焦点深度を確保できる。ここで、平面度変化量とは、薄膜形成前後における透明基板の平面度変化量であり、基板の端部(例えば3mmの範囲)を除外した範囲内の基板の平均面からの最高点と最低点における高さの差で定義する。平面度変化量は、好ましくは0.5μm以下、さらに好ましくは0.3μm以下である。スパッタリングにより形成する際に用いる窒素を含む雰囲気の圧力を0.2パスカルにした場合には、熱処理温度200°C程度で内部応力の大きさ2×10⁹パスカル以下が得られる。圧力をさらに低くして0.1Paにした場合には、熱処理温度350°C程度で内部応力の大きさ2×10⁹パスカル以下が得られる。基板の平面度は、光学干渉計を用いて基板の形状を測定することにより求められる。ここで、内部応力の大きさは下記式(2)で表すことができる。

$$E b^2 / [6 (1 - \nu) r d] \quad (2)$$

式(2)においてEは基板のヤング率、bは基板の厚さ、νは基板のポアソン比、rは基板の曲率半径の変化分、dは薄膜の厚さである。熱処理温度をさらに高くし500°C以上にすると、光半透過膜や光半透過部の透過率が熱処理前の透過率より30%以上上昇するため、所望の透過率を得るための制御が困難になる。また、熱処理の温度が高くなると、温度を上昇及び下降させるための時間が長くなるため、生産性が悪化するという問題がある。上記問題の発生を回避しつつ、光半透過膜や光半透過部の内部応力を低下させるためには、熱処理温度が500°C以下であることが好ましいが、熱処理温度の制御性が十分確保でき、生産性が許容できる範囲である場合には、熱処理温度の上限をさらに高く設定することができる。熱処理温度は、光半透過膜や光半透過部の内部応力を低くする観点等からは、300°C以上が好ましく、350°C以上、400°C以上がより好ましい。なお、200°C以上の熱処理をする雰囲気が酸素を含んでいると、光半透過膜や光半透過部の表面が酸化されて膜

11

深さ方向の組成に変化が生じてしまうため、光半透過部が単層であることの長所が損なわれてしまう場合がある。したがって、200℃以上の熱処理をする雰囲気は窒素、アルゴン等の不活性ガスであることが好ましい。本発明で使用するスパッタリングターゲットは金属とシリコンより構成されており、上記金属が、チタン、バナジウム、ニオブ、モリブデン、タンタル、タングステンのうちから選ばれる一以上の金属である。通常よく用いられる金属はモリブデンであるが、モリブデンは上記金属の中で特に、透過率の制御性とターゲット密度において優れている。チタン、バナジウム、ニオブはアルカリ溶液に対する耐久性に優れているが、ターゲット密度においてモリブデンに若干劣っている。タンタルはアルカリ溶液に対する耐久性及びターゲット密度において優れているが、透過率の制御性においてモリブデンに若干劣っている。タングステンはモリブデンとよく似た性質を持っているが、スパッタリング時の放電特性においてモリブデンより若干劣っている。上記スパッタリングターゲット中のシリコン含有量は、本発明においては70から95mol%としてある。シリコン含有量が70mol%よりも少ないと、高透過率の光半透過部を構成する薄膜が得られないばかりか、耐酸性及び耐アルカリ性の良好な膜とならない。シリコン含有量が95mol%よりも多いと、DCスパッタリングにおいては、ターゲット表面上（エロージョン部）に電圧をかけにくくなる（電気が通りにくくなる）ため、放電が不安定（困難）となる。なお、ターゲット中のシリコン含有量が95mol%以上である場合でも、RFスパッタリングを用いることにより安定した放電を得ることが可能であるが、RFスパッタリングにおいてはターゲット近傍のプラズマ空間がDCスパッタリングと比較して大きいため、ターゲット近傍部分の内壁から光半透過部を構成する膜中に混入するパーティクルが多くなるという問題がある。また、DCスパッタリングの代わりにイオンビームスパッタリングを用いると、スパッタリングターゲットを陰極とした放電が行われないため、ターゲット中のシリコン含有量が95mol%以上である場合においても安定した成膜が可能である。しかしながら、イオンビームスパッタリングを用いた成膜ではDCスパッタリングと比較して膜の形成速度が遅いため、生産性が低下するという問題がある。これらのことからは、DCスパッタリングが最も好ましい。ArFエキシマレーザー用の光半透過膜を単層の光半透過膜で形成する場合、スパッタリングターゲット中のシリコン含有量は、88～95mol%が好ましい。例えば、Si:Mo=88:12～95:5が好ましく、Si:Mo=92:8付近がより好ましい。

【0033】本発明（構成14）では、パターンを形成するための一層又は多層の薄膜を有するフォトマスクブランクにおいて、特に薄膜の緻密化を図るために、0.

10

20

30

40

50

12

15パスカル以下という低圧雰囲気中でスパッタリング成膜を行うというものである。なお、パターンを形成するための薄膜とは、フォトマスクにおける例えは、遮光膜（クロム又はクロムに酸素、窒素、炭素等を含むクロム化合物、その他のクロム化合物等）及びハーフトーン型位相シフトマスク（金属とケイ素に酸素及び／又は窒素を含む材料、酸化クロム、フッ化クロム等）における単層の光半透過膜、高透過率層と低透過率層との二層又は多層の光半透過膜等を含む。多層構造の場合は、少なくとも一層を0.15パスカル以下でスパッタリングすることにより本発明の効果が得られるが、全ての膜について0.15パスカル以下でスパッタリングすることがより好ましい。薄膜の緻密化は、酸やアルカリに対する耐薬性や耐光性を向上させる効果があり、さらに微細パターンにおけるパターン精度も向上する。圧力は、薄膜をさらに緻密にするという観点から、0.1パスカル以下とすることがさらに好ましい。なお、圧力が0.1パスカル以下の場合においてDCスパッタリング困難な場合には、イオンビームスパッタリングを用いてもよい。

#### 【0034】

#### 【実施例】実施例1～10、参考例1～3及び比較例1～3

以下、本発明の実施例についてさらに詳細に説明する。図2に示すようなDCマグネットロンスパッタリング装置を用いて種々のArFエキシマレーザー（193nm）用ハーフトーン型位相シフトマスクブランクを作製した。このDCマグネットロンスパッタ装置は真空槽1を有しており、この真空槽1の内部にマグネットロンカソード2及び基板ホルダ3が配置されている。マグネットロンカソード2にはバッキングプレート4に接着されたスパッタリングターゲット5が装着されている。実施例では、バッキングプレート4に無酸素鋼を用い、スパッタリングターゲット5とバッキングプレート4の接着にはインジウムを用いている。バッキングプレート4は水冷機構により直接または間接的に冷却されている。マグネットロンカソード2とバッキングプレート4及びスパッタリングターゲット5は電気的に結合されている。基板ホルダ3には透明基板6が装着されている。真空槽1は排気口7を介して真空ポンプにより排気されている。真空槽内の雰囲気が形成する膜の特性に影響しない真空度まで達した後、ガス導入口8から窒素を含む混合ガスを導入し、DC電源9を用いてマグネットロンカソード2に負電圧を加え、スパッタリングを行う。DC電源9はアーカ検出機能を持ち、スパッタリング中の放電状態を監視できる。真空槽1内部の圧力は圧力計10によって測定されている。透明基板上に形成する光半透過膜の透過率は、ガス導入口hから導入するガスの種類及び混合比により調整する。混合ガスがアルゴンと窒素である場合には、窒素の比率を大きくすることで、透過率が上昇する。窒素の比率を調整するだけでは所望の透過率が得ら

13

れない場合、窒素を含む混合ガスに酸素を添加することで、さらに透過率を上昇させることができ。光半透過膜の位相角はスパッタリング時間により調整し、実施例1～10、参考例1及び比較例1～5では、露光波長における位相角が約180°に調整されている。

【0035】上記のようにして光半透過膜を形成した透明基板について、図3に示すような縦型炉を用いて熱処理を行った。この縦型炉は石英チューブ11を有しており、石英チューブ11の内部には石英ポート12、及び石英ポート12には被処理物であるマスクプランクス13が配置されている。石英チューブ11は外周に配置されたヒーター14により加熱されている。マスクプランクス13は石英チューブ11からの輻射熱により加熱される。ヒーター14の出力は石英チューブ11内に配置された熱電対15の温度により制御されている。石英チューブ11にはガス導入口16を介して、窒素などの不活性ガスが導入されており、導入されたガスは排気口17を介して、石英チューブ外へ排気される。窒素などの不活性ガスを導入することにより、被処理物であるマスクプランクスに形成された光半透過膜の表面が酸化されることを防止している。また、石英チューブ内にガスを循環させることにより、石英チューブaの熱が効率よくマスクプランクスに伝導し、チューブ内の温度を均一にする効果が得られる。

【0036】実施例1～10、参考例1～3及び比較例1～3のマスクプランクスは上記のような膜形成工程と熱処理工程を経て得られた。表1に実施例1～10、参考例1～3及び比較例1～3の作製条件を示す。実施例1～10、参考例1～3及び比較例1～3では、対象とする露光波長における位相シフト角が約180°になるように、光半透過膜の膜厚を調整した。光半透過膜の膜厚はDC電源のパワー、ガス混合比、及び成膜時間によって調整が可能である。上記調整方法のうち、DC電源のパワーやガス混合比を変化させる場合には、光半透過膜の膜厚のみならず膜の屈折率や透過率も変化するため、より簡便な膜厚調整のためには成膜時間による膜厚調整が適当である。

【0037】上記のような方法で作製されたマスクプランクスについて、表2に示す各特性について調べた。その結果を表2に示す。なお、表2において、露光波長における透過率は、分光光度計を用いて測定した。光半透過膜の表面粗さは、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて測定し、1μm角範囲の高さデータをもとに、Ra(中心線表面粗さ)を求めた。なお、光半透過膜を形成する透明基板の表面粗さRaは、0.1～0.13nmとした。光半透過膜の耐酸性は、熱濃硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:96%、温度:100°C)中に120分間浸漬した前後の位

10

20

30

40

40

14

相角変化で評価した。負の値は位相角が減少したことを表している。光半透過膜の耐アルカリ性は、アンモニア過水(29%NH<sub>3</sub>:30%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1:2:10(体積比)、温度:25°C)中に120分間浸漬した前後の位相角変化で評価した。負の値は位相角が減少したことを見ている。光半透過膜の露光耐久性は、対象とする露光波長のエキシマレーザーを8mJ/cm<sup>2</sup>/pulseのエネルギー、200Hzの条件で、累積エネルギー量30kJ/cm<sup>2</sup>照射し、照射による露光波長透過率の上昇により評価を行った(実施例1～5、参考例1～3及び比較例1～3)。実施例6～10では、露光波長のエキシマレーザーを累積エネルギー量13kJ/cm<sup>2</sup>で照射した後の透過率変化と実施例1～5の透過率変化を比較することにより、累積エネルギー量30kJ/cm<sup>2</sup>照射後の透過率変化を求めた。光半透過膜の内部応力(膜応力)の大きさは、光半透過膜形成前後における透明基板の平面度変化で評価した。透明基板としては、1辺の長さが152mmの正方形であり、厚みが6.35mmである合成石英を用いた。基板の平面度は、基板の端3mmを除外した146mm角の範囲について測定し、基板の平均面からの最高点と最低点における高さの差で評価した。透明基板の平面度は干渉計(TROPEL社製:FlatMaster 200)を用いて測定した。なお、本発明における光半透過膜は圧縮応力を有している場合が多いため、光半透過膜形成面が凸側に変形する。このような場合において膜の内部応力を精度よく測定するためには、光半透過膜形成面が凸形状である透明基板を用いて、光半透過膜形成前後の平面度を測定することが好ましい。平面度変化が正の値であることは、膜の内部応力が圧縮であることを表している。スパッタリング中の放電状態は、DC電源により検出されたアーク発生回数により評価した。ここで良好な放電状態とは、光半透過膜作製中においてアークがまったく検出されないことである。また、許容できる放電状態とは、複数枚の光半透過膜作製中において、まれにアークが検出されることである。許容できる放電状態では、アークが発生した光半透過膜にパーティクルが混入し、アークの発生頻度により歩留まりが変化する。光半透過膜作製中、常にアークが検出される状態、もしくはスパッタリングターゲットの表面を部分的に溶解させるようなアーク(ハードアーク)が一度でも発生する場合は、いずれの場合も放電状態は不良である。ハードアークが発生したターゲット上には微小な溝が形成され、溝に付着した膜が剥がれることにより、光半透過膜にパーティクルが混入する。

【0038】

【表1】

(193 nm用)

	金属:Siターゲット		雰囲気			圧力	熱処理温度
	金属	金属比率	Ar	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>		
実施例1	Mo	8 mol%	20 %	80 %		0.1 Pa	200 °C
実施例2	Mo	8 mol%	20 %	50 %	30 %	0.1 Pa	200 °C
実施例3	Mo	8 mol%	20 %	80 %		0.1 Pa	400 °C
実施例4	Mo	8 mol%	20 %	50 %	30 %	0.1 Pa	400 °C
実施例5	Mo	8 mol%	10 %	90 %		0.06 Pa	400 °C
実施例6	Ti	10 mol%	20 %	80 %		0.1 Pa	400 °C
実施例7	V	10 mol%	20 %	80 %		0.1 Pa	400 °C
実施例8	Nb	10 mol%	20 %	80 %		0.1 Pa	400 °C
実施例9	Ta	10 mol%	20 %	80 %		0.1 Pa	400 °C
実施例10	W	10 mol%	20 %	80 %		0.1 Pa	400 °C
比較例1	Mo	8 mol%	20 %	80 %		0.3 Pa	400 °C
比較例2	Mo	8 mol%	20 %	80 %		0.3 Pa	150 °C
比較例3	Mo	8 mol%	20 %	70 %	10 %	0.3 Pa	400 °C
参考例1	Mo	8 mol%	20 %	80 %		0.1 Pa	150 °C
参考例2	Mo	33 mol%	20 %	80 %		0.1 Pa	400 °C
参考例3	Mo	4 mol%	20 %	80 %		0.1 Pa	400 °C

【表2】

20

(193 nm用)

	露光波長 (nm) 透過率	露光波長 (nm)	R <sub>a</sub>	耐酸性 (%)	耐アルカリ性 (%)	露光耐久性 (%)	種類 (μm)	放電 状態 (A)	膜厚 (A)
実施例1	193 5.8 %	0.2	-0.7	-3.7	+0.38	+0.7	○	672	
実施例2	193 14.5 %	0.2	-0.6	-3.0	+0.85	+0.6	○	884	
実施例3	193 6.3 %	0.2	-0.5	-3.2	+0.19	+0.5	○	674	
実施例4	193 16.5 %	0.2	-0.4	-2.6	+0.41	+0.4	○	890	
実施例5	193 6.1 %	0.15	-0.3	-1.9	+0.13	+0.7	○	663	
実施例6	193 6.2 %	0.2	-0.8	-2.0	+0.22	+0.5	△	682	
実施例7	193 6.1 %	0.2	-0.7	-2.4	+0.20	+0.5	△	682	
実施例8	193 4.9 %	0.2	-0.6	-2.6	+0.18	+0.5	△	680	
実施例9	193 4.1 %	0.2	-0.5	-1.9	+0.16	+0.8	○	659	
実施例10	193 5.5 %	0.2	-0.5	-3.5	+0.20	+0.7	○	663	
比較例1	193 6.5 %	0.35	-1.2	-5.1	+0.55	+0.2	○	685	
比較例2	193 6.0 %	0.35	-1.6	-7.6	+0.17	+0.6	○	679	
比較例3	193 14.0 %	0.35	-3.8	-10.4	+0.13	+0.3	○	626	
参考例1	193 5.5 %	0.2	-1.1	-4.0	+0.56	+1.3	○	670	
参考例2	193 0.3 %	0.2	-8.8	-32.2	+0.03	+0.3	○	734	
参考例3	193 8.0 %	0.2	-4.0	-1.8	+0.08	+0.5	×	583	

【0039】表1及び表2から明らかなように、実施例1～10では、成膜圧力が低いので、表面粗さが小さく、したがって、耐酸性、耐アルカリ性が良い。さらに実施例1～10では、200°C以上で熱処理をしているので、膜応力が小さい。実施例1、2では、熱処理温度が200°Cなので400°Cの場合に比べ若干膜応力が大きい。実施例3、4では、酸素を含むため露光耐久性が他の実施例比べ若干悪い。実施例5では、成膜圧力が最も低いので、表面粗さが最も小さく、したがって、耐酸性、耐アルカリ性が最も良い。実施例5の膜応力は熱処理温度を高くすれば低くなる。本発明では、光半透過膜中の金属含有量（又はターゲット中の金属含有量、例えばターゲット中のMo含有量の場合5～12mol

%)と、低圧成膜と、表面粗さ（膜の緻密性）と、熱処理温度とをすべて組み合わせることによって、最大の効果が得られ、マスクの実用性が顕著に向かうので好ましい。比較例1では、実施例1と比較して、成膜圧力が高いので、表面粗さが大きく、したがって、耐酸性、耐アルカリ性が悪い。比較例1で露光耐久性若干悪いのは、表面粗さが大きく、膜の表面積が大きいため、表面酸化の影響が顕著に現れたためである。比較例2では、実施例1と比較して、成膜圧力が高いので、表面粗さが大きく、したがって、耐酸性、耐アルカリ性、露光耐久性が悪い。また、比較例2では、比較例1と比較して、熱処理温度が低いので、膜応力も大きい。比較例3では、実施例1と比較して、成膜圧力が高いので、表面粗

さが大きく、したがって、耐酸性、耐アルカリ性、露光耐久性が悪い。なお、比較例3では、酸素導入により透過率を上げている。参考例1では、成膜圧力が低いので、表面粗さが小さいが、熱処理温度が低いので、膜応力も大きく、耐酸性、耐アルカリ性、露光耐久性が若干悪い。参考例2のように、金属とシリコンからなるターゲット中の金属比率が30mol%を超える場合、透過率が低すぎ、耐アルカリ性等が悪い。参考例3のように、金属とシリコンからなるターゲット中の金属比率が5mol%未満の場合、放電状態が悪い。なお、熱処理を行わない場合は、膜応力は、表2に示す各膜応力の1.3~2.5倍の値となる。ArFエキシマレーザー(193nm)用の場合、耐酸性は位相シフト角変化量-3.0°未満、耐アルカリ性は位相シフト角変化量-3.0°未満、耐エキシマレーザー照射耐性は累積エネルギー\*

(248nm用)

	金属:Siターゲット		雰囲気			圧力	熱処理温度
	金属	金属比率	Ar	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>		
実施例11	Mo	20 mol%	30 %	70 %		0.2 Pa	200 °C
実施例12	Mo	20 mol%	30 %	70 %		0.2 Pa	400 °C
実施例13	Mo	20 mol%	25 %	75 %		0.15 Pa	200 °C
実施例14	Mo	20 mol%	25 %	75 %		0.15 Pa	400 °C
実施例15	Mo	20 mol%	20 %	80 %		0.1 Pa	200 °C
実施例16	Mo	20 mol%	20 %	80 %		0.1 Pa	400 °C
実施例17	Mo	20 mol%	30 %	70 %		0.2 Pa	熱処理なし
実施例18	Mo	20 mol%	30 %	70 %		0.2 Pa	150 °C
比較例4	Mo	20 mol%	30 %	70 %		0.3 Pa	400 °C
比較例5	Mo	20 mol%	30 %	70 %		0.3 Pa	150 °C
参考例4	Mo	33 mol%	20 %	80 %		0.1 Pa	400 °C
参考例5	Mo	4 mol%	20 %	80 %		0.2 Pa	400 °C

【表4】

(248nm用)

	露光波長 (nm)	露光波長 透過率 (%)	R a (nm)	耐酸性 (°)	耐アルカリ性 (°)	露光耐久性 (%)	累積エネルギー (μm)	放電 状態 (A)	膜厚 (A)
実施例11	248	5.8 %	0.3	-1.8	-15.0	+0.18	+0.6	○	932
実施例12	248	6.3 %	0.3	-1.3	-11.0	+0.05	+0.4	○	935
実施例13	248	5.7 %	0.25	-1.3	-13.2	+0.15	+0.8	○	924
実施例14	248	6.1 %	0.25	-0.8	-9.2	+0.04	+0.5	○	928
実施例15	248	5.4 %	0.2	-0.9	-10.6	+0.13	+1.0	○	919
実施例16	248	5.9 %	0.2	-0.5	-7.4	+0.04	+0.7	○	720
実施例17	248	5.3 %	0.3	-3.7	-22.4	+0.70	+1.2	○	928
実施例18	248	5.5 %	0.3	-3.0	-19.6	+0.54	+1.1	○	931
比較例4	248	6.5 %	0.4	-2.5	-13.5	+0.52	+0.3	○	945
比較例5	248	6.0 %	0.4	-4.5	-21.8	+1.20	+0.6	○	940
参考例4	248	2.0 %	0.25	-6.5	-23.7	+0.31	+0.3	○	990
参考例5	248	24.3 %	0.3	-0.7	-1.9	+0.17	+0.6	×	888

【0042】Krfエキシマレーザー(248nm)用の場合、耐酸性は位相シフト角変化量-3°以下、耐アルカリ性は位相シフト角変化量-15°以下、耐エキシマレーザー照射耐性は累積エネルギー量30kJ/cm<sup>2</sup>照射後の透過率変化が0.3%以内、膜応力は成膜後の平面度変化量が0.7μm以下であることが要求され

50

\*ルギー量30kJ/cm<sup>2</sup>照射後の透過率変化0.3%以内、膜応力は成膜後の平面度変化量が0.5μm以下であることが好ましい。

【0040】実施例11~18、参考例4~5及び比較例4~5

対象とする露光波長における位相シフト角が約180°になるように、光半透過膜の膜厚を、DC電源のパワー、ガス混合比、及び成膜時間によって調整した(193nm用に比べ膜厚を厚くした)こと以外は実施例1等と同様にして、KrFエキシマレーザー(248nm)用ハーフトーン型位相シフトマスクプランクスを作製した。表3に作製条件を示し、表4に各特性の測定結果を示す。

【0041】

【表3】

る。表3及び表4から明らかのように、耐酸性、耐アルカリ性を上記範囲とするためには、実施例11、12のように、少なくとも、成膜圧力を0.2Paとし、表面粗さRaを0.3nmとする必要がある。実施例13~16から、248nm用の場合、耐酸性、耐アルカリ性をより向上させるためには、成膜圧力を0.15Pa以

19

下とし、表面粗さ  $R_a$  を  $0.25 \text{ nm}$  とすることが好ましいことがわかる。実施例 17 では、熱処理を行っていないので、膜応力が大きい。実施例 18 では、熱処理温度が低いので、膜応力が大きい。比較例 4 では、実施例 12 と比較して、成膜圧力が高いので、表面粗さが大きく、したがって、耐酸性、耐アルカリ性が悪い。比較例 5 では、実施例 18 と比較して、成膜圧力が高いので、表面粗さが大きく、したがって、耐酸性、耐アルカリ性が悪い。また、比較例 5 では、比較例 4 と比較して、熱処理温度が低いので、膜応力も大きいく、露光耐久性も悪い。参考例 4 のように、金属とシリコンからなるターゲット中の金属比率が  $30 \text{ mol\%}$  を超える場合、透過率が低すぎ、耐アルカリ性等が悪い。参考例 5 のように、金属とシリコンからなるターゲット中の金属比率が  $5 \text{ mol\%}$  未満の場合、放電状態が悪い。

#### 【0043】実施例 19～20、比較例 6

##### プランクの製造

モリブデン (Mo) とシリコン (Si) との混合ターゲット ( $\text{Mo : Si} = 8 : 92 \text{ mol\%}$ ) を用い、アルゴン (Ar) ガス雰囲気 (圧力:  $0.1 \text{ Pa}$ ) で、反応性 20 スパッタリング (DCスパッタリング) により、透明基板上にモリブデン及びシリコン (MoSi) の薄膜 (膜厚約  $80 \text{ オングストローム}$ ) を第 1 層として形成した。続いて、シリコン (Si) のターゲットを用い、アルゴン \*

20

\* (Ar) と窒素 ( $N_2$ ) と酸素 ( $O_2$ ) の混合ガス雰囲気で、反応性スパッタリング (DCスパッタリング) により、酸窒化されたシリコン (SiON) の薄膜 (膜厚約  $860 \text{ オングストローム}$ ) を第 2 層として形成した。アルゴン (Ar) と窒素 ( $N_2$ ) と酸素 ( $O_2$ ) の混合比率は成膜時の圧力により適宜調整した。実施例 19、20 における第 2 層の膜組成は  $\text{Si : O : N} = 32 : 53 : 15$  原子%であり、第 1 層の MoSi 薄膜との組合せで、 $F_2$  エキシマレーザー (波長  $157 \text{ nm}$ ) 用の位相シフトマスクブランクとして、最適な光学特性を有するよう第 1 層の膜組成を調整した。上記のようにして光半透過膜を形成した透明基板について、実施例 1～10 と同様の方法で熱処理を行った。表 5 に、酸窒化されたシリコン (SiON) の薄膜の作製条件を示し、表 6 に各特性の測定結果を示す。

#### 【0044】

##### 【表 5】

	雰囲気			圧力	熱処理温度
	Ar	$N_2$	$O_2$		
実施例 19	10%	60%	30%	0.1 Pa	200 °C
実施例 20	10%	60%	30%	0.1 Pa	400 °C
比較例 6	10%	75%	15%	0.3 Pa	200 °C

##### 【表 6】

	露光波長 (nm)	露光波長 透過率	$R_a$ (nm)	耐酸性 (°)	耐アルカリ性 (°)	露光耐久性 (%)	平均粒度 (μm)	放電 状態	総膜厚 (Å)
実施例 19	157	9.3%	0.2	-0.4	-1.4	+0.28	+0.7	○	942
実施例 20	157	10.1%	0.2	-0.3	-0.8	+0.22	+0.3	○	947
比較例 6	157	9.6%	0.35	-0.6	-2.1	+0.45	+0.4	○	951

【0045】なお、上記した参考例 5 では、金属とシリコンからなるターゲット中の金属比率が  $5 \text{ mol\%}$  未満の場合に放電状態が悪いことを示しているが、単層の光半透過部を作製するのに用いる、金属とシリコンからなるターゲットは、シリコンと金属シリサイドの粉を原料として焼結されるため、ターゲット中の金属比率を  $5 \text{ mol\%}$  未満にする場合、電気的に不均一な組成となり、放電状態が悪くなる。シリコン、及び、窒素及び/又は酸素を主たる構成元素とする薄膜を作製するのに用いる、金属を含まないシリコンターゲットは、シリコンの結晶をターゲットの形状に加工して作製されるため、電気的に均一であり、良好な放電状態が得られる。通常、DCマグネットロンスパッタに用いるシリコンターゲットには電気伝導性を制御するためにボロン、リン、アンチモンなどが微量添加される。

#### 【0046】マスク加工

上記位相シフトマスクブランクの光半透過膜上に、レジスト膜 (ピーク温度:  $F_2$  用及び ArF 用  $190^\circ\text{C}$ 、KrF 用  $180^\circ\text{C}$ ) を形成し、パターン露光、現像によりレジストパターンを形成した。次いで、エッチング (C 50

F<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>ガスによるドライエッティング) により、露出部分を除去し、光半透過膜のパターン (光半透過部) (ホール、ドット等) を得た。レジスト剥離後、 $100^\circ\text{C}$  の 98% 硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) に 15 分間浸漬して硫酸洗浄し、純水等でリーンして、ArF エキシマレーザー用の位相シフトマスク、KrF エキシマレーザー用の位相シフトマスク、及び、F<sub>2</sub> エキシマレーザー用の位相シフトマスクを得た。

【0047】以上好ましい実施例をあげて本発明を説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではない。

【0048】例えば、Ar ガスの代わりに、ヘリウム、ネオン、キセノン等の他の不活性ガスを用いてもよい。また、単層の光半透過部からなる F<sub>2</sub> エキシマレーザー (157 nm) 用のハーフトーン型位相シフトマスクやブランクにおいては、酸素ガスを用い、例えば、MoSiO、MoSiON、NiSiON、PdSiON 等の光半透過膜や光半透過部を形成することが好ましい。

#### 【0049】

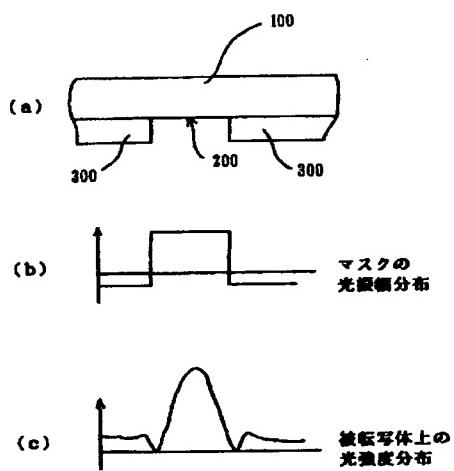
【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、位

21

相シフトマスクブランクス及び位相シフトマスクに用いる光半透過膜や光半透過部の耐酸性、耐アルカリ性、及び耐エキシマレーザー照射耐性を、露光の短波長化に対応して向上させることができる。また、本発明によれば、位相シフトマスクブランクス及び位相シフトマスクに用いる光半透過膜や光半透過部の耐酸性、耐アルカリ性、及び耐エキシマレーザー照射耐性を向上させた状態で、光半透過部の内部応力を位相シフトマスクブランクス及び位相シフトマスク用として適切な範囲に調整することができる。

\* 10 透明基板  
200 光透過部  
300 光半透過部

【図1】



22

## \* 【図面の簡単な説明】

【図1】ハーフトーン型位相シフトマスクの転写原理を説明するための図である。

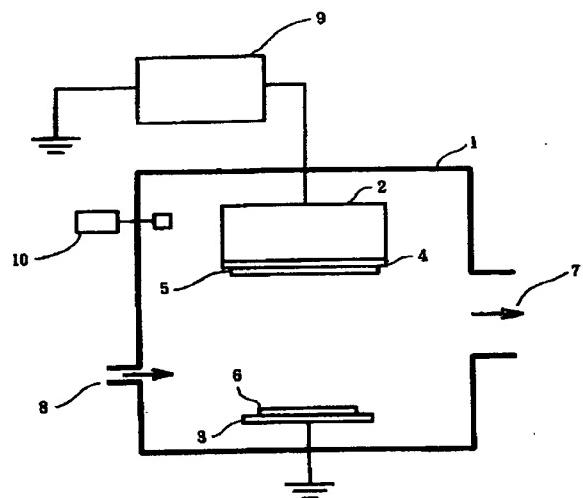
【図2】実施例で使用したDCマグネトロンスパッタリング装置の模式図である。

【図3】実施例で使用した縦型炉を示す模式図である。

## 【符号の説明】

100 透明基板  
200 光透過部  
300 光半透過部

【図2】



【図3】

